

利用混合稀土制备稀土永磁体的工艺研究

管立斌, 牛晋军, 郝思忠, 王建中, 马靳河, 安立军, 李巧燕

(中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原 030006)

摘要: 用富含 La, Ce 的混合稀土代替部分 PrNd 合金作为原料, 按 $(\text{NdPr})_{18.2}(\text{MM})_{13.6}\text{Fe}_{66.22}\text{B}_{1.08}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.7}$ (质量分数) 进行配料, 以甩带熔炼方式形成薄带状合金, 合金经氢破碎后, 用气流磨制成粉末, 最后经压制、烧结得到一种廉价稀土永磁体。用磁性测量仪测量了样品的磁性能; 用定氧仪考察了抗氧化剂对粉体氧含量的影响, 用 SEM 观察了烧结样品的组织形貌。该永磁体的剩余磁感应强度为 1.16 ~ 1.2 T, 内禀矫顽力为 960 ~ 1 000 kA/m, 磁能积为 248 ~ 264 kJ/m³。该磁体性能与 N33, N35 钕铁硼磁体性能相当。

关键词: 混合稀土; 稀土永磁体; 氢破碎; 镨钕合金

中图分类号: TM27 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2009)03-0051-03

Technical Study of RE-Fe-B Magnet Preparation Using Mixture Rare Earth

GUAN Libin, NIU Jinjun, HAO Sizhong,

WANG Jianzhong, MA Jinhe, AN Lijun, LI Qiaoyan

(China Electronics Technology Group Corporation No. 33rd Research Institute, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Proportioned as $(\text{NdPr})_{18.2}(\text{MM})_{13.6}\text{Fe}_{66.22}\text{B}_{1.08}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.7}$ (mass fraction), the stripcast alloy was made by melt spinning of the raw material, part of PrNd alloy in which was replaced with La and Ce enriched misch metal. After hydrogen decrepitation, the alloy was jet milled into powder. Then a kind of inexpensive rare earth permanent magnet was obtained by powder shaping and sintering. The magnetic performance was measured using magnetic measuring instrument and the influence of antioxidant on oxygen content in powders was investigated with oxygen content measurement instrument. Microstructures of the sintered samples were observed by SEM. The results indicated that the residual magnetic flux density, the intrinsic coercivity and the magnetic energy product of the magnet were 1.16 ~ 1.2 T, 960 ~ 1 000 kA/m and 248 ~ 264 kJ/m³ respectively, equivalent to those of NdFeB magnet.

Keywords: mixture rare earth; RE permanent magnet; hydrogen decrepitation; PrNd alloy

1 前言

20 世纪 90 年代以来, 随着新型钕铁硼磁性材料的开发与应用, 钕铁硼产业规模不断壮大, 钕铁硼磁体所用原材料钕金属和镨钕合金资源越来越紧缺。钕金属和镨钕合金是从原生矿混合稀土资源中提炼出来的^[1], 由于混合稀土中镧、铈等元素不利于提高钕铁硼磁体的磁性能, 因此必须分离、精炼提纯, 且分离提纯的成本较高^[2]。目前, 镨钕合金价格大约是混合稀土价格的 4 倍。如果能利用原生矿混合稀土金属(MM)代替镨钕合金制备 RE-Fe-B 系永磁材料, 可以降低 RE-Fe-B

系永磁材料的成本。本实验探索了用富含 La, Ce 的混合稀土制备 RE-Fe-B 永磁材料的工艺。

2 实验原理

$\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 在室温下均具有磁性能。其中, $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的饱和磁极化强度为 1.38 T, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为 1.17 T, 这就为用 La, Ce 来制造磁体提供了理论依据。但 La, Ce 加入 Nd-Fe-B 中会影响磁体的内禀矫顽力, 而且 La, Ce 更易氧化, 会造成磁体氧含量急剧上升, 引起磁特性降低^[3]。采用 $(\text{NdPr})_{18.2}(\text{MM})_{13.6}\text{Fe}_{66.22}\text{B}_{1.08}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.7}$ (质量分数, 下同) 配方, 只要在制造过程中能够避免合金的氧化和 La, Ce 元素的偏聚, 就极有可能制造出满足使用要求的永磁体。因此, 在用高 La, Ce 含量的混合稀土制造钕铁硼的过程中, 只用高的冷却速度、严格的防氧化手段以及添加适量的微量元素,

收稿日期: 2008-12-26

基金项目: 太原市科技攻关项目(0703005)资助

通信作者: 管立斌, 男, 1982 年生

就可以得到性能符合要求的混合稀土永磁体。

3 实验原料及制备工艺

3.1 实验原料

选用混合稀土(成分为 28.5La 49.4Ce 6Pr 16Nb 0.05Dy 0.01Sm 0.03Gd)、纯铁(武钢产)、硼质量分数为 19.2% 的硼铁、电解铜、电解铝等原材料,按配方 $(\text{NdPr})_{18.2}(\text{MM})_{13.6}\text{Fe}_{66.22}\text{B}_{1.08}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.7}$ 比例进行配料。

3.2 制备工艺

对配好的原料进行甩带熔炼,形成薄带状的合金。薄带状合金经过氢破碎,再用气流磨制成平均粒度为 $4.0\ \mu\text{m}$ 的合金粉末。制粉过程中,分别添加不同量的抗氧化剂,并用 IRO-1 型氧含量测定仪测量粉末的氧含量。之后,粉末在磁场为 $1\ 280\sim 1\ 440\ \text{A/m}$,压力为 $5\sim 10\ \text{MPa}$ 的压机中取向成形。成形生坯在 $10^{-3}\sim 10^{-2}\ \text{Pa}$ 真空条件下于 $1\ 060\ ^\circ\text{C}$ 烧结保温 4 h,而后在 $600\ ^\circ\text{C}$ 回火 2 h。工艺过程框图见图 1。制备的烧结样品的规格为 $\phi 8\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$ (轴向方向为取向方向),用 NIM-10000 型磁性能测试仪测量其磁性能。

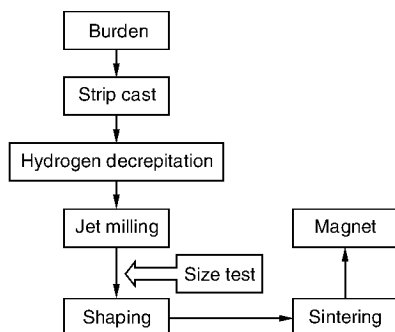


图 1 RE-Fe-B 永磁体制备流程框图

Fig. 1 Flow chart of preparing process for RE-Fe-B permanent magnet

采用速凝薄片工艺与氢爆工艺,是本实验的关键。速凝薄片工艺的优点在于能够以极快速的冷却方式冷却钢液,极大地抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 的析出,这样可以保证充分的磁性主相的比例,获得比较高的剩磁^[4]。氢爆工艺是利用稀土金属间化合物的吸氢特性,将钕铁硼合金置于氢气环境下,氢气沿富钕相薄层进入合金,使之膨胀爆裂而破碎。该工艺可使合金沿富钕相层处开裂,保证了主相晶粒及富钕晶界相晶粒的完整^[5]。

4 结果与分析

图 2 为甩带速凝薄片的宏观照片,图 3 为速凝薄片横截面的 SEM 照片。从图 3 中可以看出,富钕相的分布均匀,主相晶粒细小,大约在 $3\sim 4\ \mu\text{m}$,这样的显微组织有利于提高磁体的矫顽力。图 4 为甩带后

的薄片的厚度测量分布图。从图中可以看出,厚度为 $0.20\sim 0.40\ \text{mm}$ 之间,其中有 90% 的薄片处于 $0.25\sim 0.35\ \text{mm}$ 之间。可见,薄片厚度一致性比较好,这样有利于磁体性能的一致性。图 5 为氢破碎后的薄片的 SEM 照片。从图中可以看出,薄片内部的晶粒明显开裂,符合氢破碎后的组织特征。这样,经气流磨制粉时能最大限度地得到单晶颗粒,并能提高气流磨的效率。

表 1 为实验粉体氧含量的测试结果。从表 1 中可以看出,没添加抗氧化剂的粉末其氧含量最大为 0.5% (质量分数,下同),而添加了 0.4% 抗氧化剂 + 0.3% 航空汽油的粉末氧含量仅为 0.22%。稀土元素具有化学性质活泼,易氧化等特点,特别是细化为粉末状态

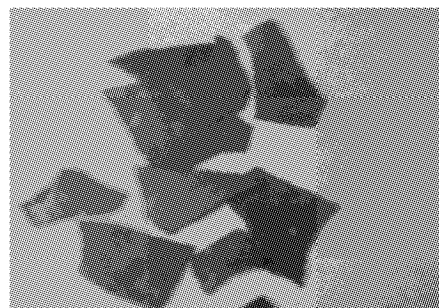


图 2 速凝薄片宏观照片

Fig. 2 Photograph of the strip casting

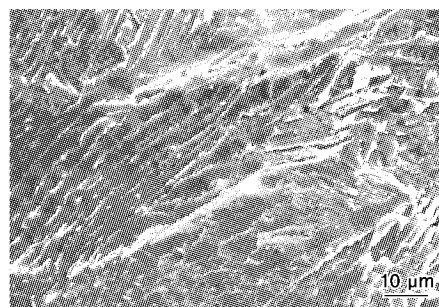


图 3 速凝薄片横截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of cross-section of the strip casting

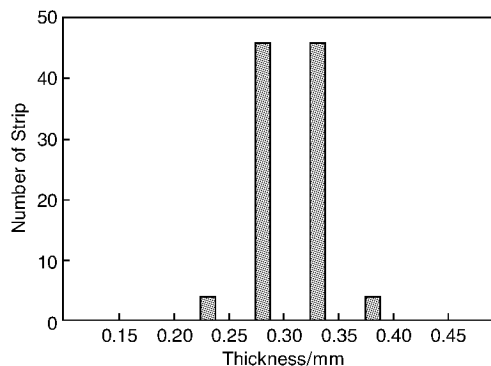


图 4 速凝薄片的厚度分布

Fig. 4 Thickness distribution of strip casting

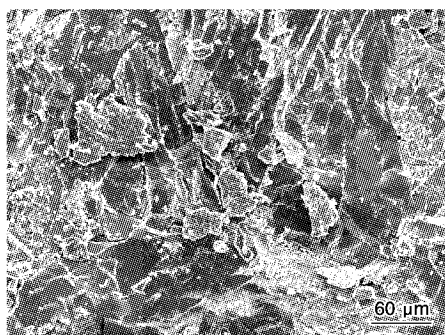


图5 速凝薄片经氢爆处理后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrograph of strip casting treated by hydrogen deprecation

表1 实验粉体氧含量的检测结果 (w/%)

Table 1 Results measured of oxygen content in powder

No antioxidant	Adding 0.3% antioxidant	Adding 0.4% antioxidant	Adding 0.4% antioxidant and 0.3% aviation petrol
0.50	0.48	0.35	0.22

时,其表面积急剧增大,极易吸氧氧化。特别是混合稀土中的镧、铈化学性质比通常使用的钕、镨性质更为活泼,更易氧化。添加了抗氧化剂+航空汽油的粉末,其表面被一层有机物包围,避免了其直接与空气中的氧气接触,减小了其氧化程度,同时其表面的航空汽油极易挥发,挥发过程中带走了一部分热量,降低了其氧化的动力。

图6为烧结后样品的 SEM 照片。从图中可以看出,晶界相沿晶界分布十分均匀,晶粒粒径在 5~25 μm 之间,晶粒结构比较致密。这说明本实验选择 1 060 ℃ 的烧结温度是合适的^[6-7]。

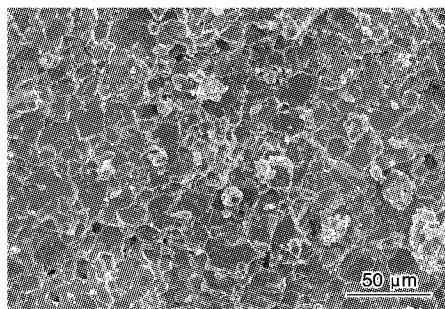


图6 烧结永磁体的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of magnet sintered

经测试,实验所得混合稀土永磁体的剩余磁感应强度(B_r)为 1.16~1.2 T,内禀矫顽力(H_{cj})为 960~1 000 kA/m,磁能积($B \cdot H$)为 248~264 kJ/m³。该磁体的磁

性能与 N33, N35 钕铁硼磁体的性能相当,可代替其应用在诸如玩具磁、包装扣磁以及磁性打捞器等领域,成本却要低很多。以 2007 年的市场价为例,PrNd 价格为 220 CNY/kg 左右,混合稀土的价格仅为 50 CNY/kg。按配方比例计算,成本就可下降约 23 CNY/kg,但其制作采用了甩带、氢破工艺,成本大约会增加 3 CNY/kg。所以成本下降 20 CNY/kg 左右。

5 结 论

(1) 用富含 La, Ce 的混合稀土代替部分 PrNd 合金作为原料,按 $(\text{NbPr})_{18.2}(\text{MM})_{13.6}\text{Fe}_{66.22}\text{B}_{1.08}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.7}$ (质量分数)进行配料,以甩带熔炼方式形成薄带状合金,合金经氢破碎后,用气流磨制成粉末,最后经压制烧结得到稀土永磁体。

(2) 实验所得的混合稀土永磁体的剩余磁感应强度为 1.16~1.2 T,内禀矫顽力为 960~1 000 kA/m,磁能积为 248~264 kJ/m³。该性能与 N33, N35 钕铁硼磁体性能相当,可以代替其应用在玩具磁铁、包装扣磁以及磁性打捞器等领域。

参考文献 References

- [1] Zhou Shouzheng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Super - Permanent Magnets—Rare - Earth Ferrous Permanent Materials* (超强永磁体 - 稀土铁系永磁材料) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.
- [2] Song Houding(宋后定), Chen Peilin(陈培林). *Permanent Magnets Materials and Application* (永磁材料及其应用) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1984: 7-10.
- [3] Gao Ruwei(高汝伟), Zhang Jiancheng(张建成), Li Hua(李华), et al. 元素添加与 NdFeB 永磁合金的结构及磁性[J]. *Investigation of Metal Materials* (金属材料研究), 1996, 22(4): 3.
- [4] Zhang Shengen(张深根), Yu Dunbo(于敦波), Ying Qiming(应启明). 高性能烧结 NdFeB 生产关键技术研究[J]. *Metallic Functional Materials* (金属功能材料), 2001, (2): 14.
- [5] Bernardi J, Fidler J. Preparation and Transmission Electron Microscopy Investigation of Sintered Nd_{15.4}Fe_{75.7}B_{6.7}Cu_{1.3}Nb_{0.9} Magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76: 6 241.
- [6] Song Xiaoping(宋晓平), Wang Xiaotian(王笑天), Zhang Pai(张 湃), et al. Ga 对 NdDyFeCoNbB 稀土永磁体磁性能和显微组织的影响[J]. *Rare Earth* (稀土), 1992, 13(3): 10.
- [7] Zhang Zhengfu(张正富), Huang Boyun(黄伯云), Zhou Kechao(周科朝), et al. Sn 对烧结 NdFeB 合金磁性能影响的微磁学分析[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2002, 10(2): 194.